

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255757

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl. H01M 2/34
H01M 10/40
H01M 10/44

(21)Application number : 09-057538

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH
CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1997

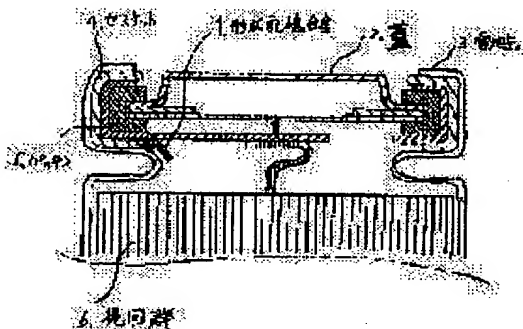
(72)Inventor : HIGASHIMOTO KOJI
HARA KENJI
MAEJIMA TOSHIKAZU

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery capable of preventing violent explosion of the battery in a charged state even at an extremely high temperature by providing a mechanism for short-circuiting a positive electrode and a negative electrode when the temperature of the battery exceeds a specific value.

SOLUTION: In assembling a battery, a shape memory alloy 1 is arranged in such a manner as to be brought into contact with the bottom of a cover 2, and is embedded in a gasket 4 in such a manner as not to be brought into contact with a battery jar 3 at normal temperature. With this arrangement, if the battery is heated above 60° C when, for example, it is put into the fire, the tip of the shape memory alloy 1 is deformed downward to be brought into contact with the battery jar 3. Consequently, a positive electrode connected to the cover 2 and a negative electrode connected to the battery jar 3 are short-circuited, so that a lithium secondary battery in a charged state is abruptly discharged, resulting in reduction of energy of positive and negative electrode active substances. Therefore, it is possible to suppress explosion without any influence on battery characteristics when the temperature of the battery may be further increased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-255757

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 2/34

H 0 1 M 2/34

A

10/40

10/40

Z

10/44

10/44

P

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平9-57538

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(22)出願日

平成9年(1997) 3月12日

(72)発明者 東本 晃二

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72)発明者 原 賢二

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72)発明者 前島 敏和

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

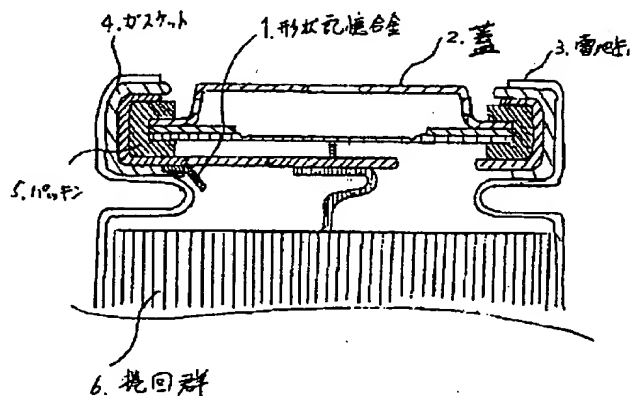
新神戸電機株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】電解液のイオン伝導度を低下させず、かつ、電池が充電状態で極端な高温にさらされても激しい爆発が起こるのを抑制したリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】充電、放電が繰り返し可能な正極、負極活物質と有機電解液を備えたリチウム二次電池において、電池温度が60℃を越えたとき正極と負極を短絡させる機構を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】充電、放電が繰り返し可能な正極、負極活物質と有機電解液を備えるリチウム二次電池において、電池温度が60℃を越えたとき正極と負極を短絡させる機構を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の改良に関し、殊に安全性の向上に関する。

【0002】

【従来の技術】電子技術の進歩により、電子機器は、性能が向上し、小型、ポータブル化が進み、その電源として高エネルギー密度の電池が望まれている。従来の二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池が挙げられるが、エネルギー密度の高さという点では未だ不十分である。そこで、これらの電池に代わるものとして、高エネルギー密度のリチウム二次電池が開発され、急速に普及している。しかし、リチウム二次電池は通常、電解液に可燃性の有機溶媒を使用している。従って、電池が過充電になったときや、電池が火中投下されたときなど、電池温度が上昇した場合は、電解液が燃焼し、電池が激しく爆発するおそれがある。そのため、特開平4-184870号公報では、電解液に自己消化性のあるリン酸エステル類を含有させる技術が、特開平8-88023号公報では、電解液に自己消化性のあるハロゲン原子置換リン酸エステル化合物を含有させる技術が提案されている。また、特開平8-45544号公報では、電解液そのものに塩素置換エステル化合物を用いることで、引火点を高くして安全性を確保する技術が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の自己消化性のある物質や、引火点の高い物質を電解液に含有させると、電解液のイオン伝導度が低下するため、電池の高率放電特性や低温特性が低下してしまう。また、このような手法を用いても、充電状態（特に満充電状態）で電池が火中投下されると、爆発することがわかった。つまり電解液を難燃化する技術を採用しても、充電状態で電池を極端に加熱した場合、激しい爆発を防止することは困難である。本発明が解決しようとする課題は、電解液のイオン伝導度を低下させず、かつ、リチウム二次電池が充電状態で極端な高温にさらされても激しい爆発が起こらないようにすることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明のリチウム二次電池は、電池温度が60℃を越えたときに正極と負極を短絡させる機構を有することを特徴とする。上記機構を有することでリチウム二次電池の安全性を確保できる理由を説明する。充電状態（特に満充電状態）の正、負極活物質は、加熱等で高温になる

と、分解や崩壊を起こし、その際に発生するエネルギーにより激しい爆発を起こすと考えられる。そこで電池温度が、通常の電池使用温度（-20℃～60℃）を越えたとき正、負極を短絡させれば、電池が放電する。すると正、負極活物質のエネルギーが減少するので、さらに電池温度が高くなったときに激しい爆発を起こす力を低下させることができる。上記電池温度は、発電要素を収納する電池容器外面、内面等、通常の電池温度を測定する際の箇所を適宜選択して測定されるものである。また、電池容器内面や正極、負極、電解液等の各発電要素の1つ以上の温度を測定する手段があればその手段を採用して電池温度を測定しても構わない。

【0005】また本発明は、従来のように電解液組成、電解液成分を操作する技術ではないため、電解液のイオン伝導度を低下させない。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を、円筒形リチウムイオン二次電池（18650タイプ）を例に図面を参照しながら説明する。

（正極の作製）まず、直径10μmのコバルト酸リチウムと3μmの炭素粉末とポリフッ化ビニリデンとを85：7：8wt%の比率でN-メチルピロリドンに投入、混合して、スラリーを作製する。次いで、20μmのアルミニウム箔の両面に前記スラリーを塗布、乾燥、圧延、その後54mm幅、長さ400mmに切断して短冊状の正極シートを作製する。

【0007】（負極の作製）まず、粒径20μmの炭素材とポリフッ化ビニリデンとを重量比で90：10でN-メチルピロリドンに投入、混合して、スラリーを作製する。次いで、10μmの銅箔の両面に前記スラリーを塗布、乾燥、圧延し、その後56mm幅、長さ480mmに切断して短冊状の負極シートを作製する。

【0008】（電池の組立）上記正極シートと負極シートとを、厚さ25μm、幅58mmのポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを介して捲回し、スパイラル状の捲回群6を作製する。この捲回群を電池缶3に挿入し、予め負極集電体である銅箔に溶接しておいたニッケルタブ端子を電池缶3の底に溶接する。次にプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で1：1に混合した溶液にLiPF₆を1mol/lの濃度で溶解した電解液を電池缶3内に5ml注入した。次に、予め正極集電体であるアルミニウム箔に溶接したアルミニウムタブ端子を蓋2に溶接して、蓋2を絶縁性のガスケット4を介して電池缶3の上部に配置し、この部分をかしめて電池を密閉化する。

【0009】図1は上述した、電池の組立の際に、形状記憶合金1を蓋2の底部に接するように配置し、常温で電池缶3に接触しないようにガスケット4に埋設して設置した例である。このような構造のリチウム二次電池は、火中投下等で電池温度が60℃を越える状態にまで

加熱されると、図2に示すように、形状記憶合金1が加熱されたことで変形し、電池缶3と接触する機構を備えている。これにより蓋2に接続されている正極と電池缶3に接続されている負極とを短絡させることができる。そのため、充電状態のリチウム二次電池は急激に放電され、正、負極活物質のエネルギーが減少する。従って、電池温度がさらに高くなったときに激しい爆発を防ぐことができる。

【0010】もう一つの例を図3に示す。図3は上述した、電池の組立の際に電池缶3の側面に短絡装置7を配置し、正極外部端子を兼ねる蓋2と、負極外部端子を兼ねる電池缶3に短絡装置7から出ているリード線を溶接した構成である。当然ながら、溶接する部分以外のリード線は絶縁フィルムで被覆されている。短絡装置7を設置した図3に示す電池は、火中投下等で電池温度が60℃を越える状態にまで加熱されると、図3に示す形状記憶合金8が加熱されたことで変形して、対になっている金属板9に接触する機構を備えている。これにより、正極外部端子を兼ねる蓋2に接続されている正極と、負極外部端子を兼ねる電池缶3に接続されている負極とを短絡させることができる。そのため充電状態のリチウム二次電池は急激に放電され、正、負極活物質のエネルギーが減少する。従って、電池温度がさらに高くなったときに激しい爆発を防ぐことができる。

【0011】上記いずれの例においても、短絡による急激な放電による温度上昇はみられるが、その温度上昇だけによって電池が爆発することはない。

【0012】図1～図3に示す形状記憶合金8は60℃を越える温度で変形する材料であれば、電池の用途、目的とする使用環境により適宜選択可能である。また形状記憶合金を使用しないで、本発明の構成を備えることができればそれでも構わない。

【0013】また図1、図3の例は正極と負極を短絡さ

せる際に、比較的急激な放電をさせるものである。このような構成は電池が火中投下される場合等電池温度が急激に上昇するおそれのある場合に最適に作用すると考えられる。その理由は電池温度が60℃を越えると早期に正極活物質、負極活物質を放電状態にすることができ、さらに電池温度が上昇する前に、正極活物質、負極活物質を不活性な状態にすることができるためである。上記構成以外に、前記短絡（放電）を比較的穏やかに行わせることを許容できる場合には、抵抗を介して正極と負極を短絡させても良い。例えば、電池温度が60℃を越えてさらに上昇するときに、その上昇速度が緩やかな場合である。抵抗を介して正極と負極を短絡させることが許容できれば、短絡に起因するジュール熱の発生を抑えながら、正極活物質、負極活物質を不活性な状態に導くことができる。

【0014】

【実施例】実施の形態で記述した、図1に示すような蓋2の下部に高温により変形する形状記憶合金1を配置した電池（実施例1）と、図3に示すような短絡装置を電池の側面に設置した電池（実施例2）と、蓋2の下部に何も配置させず、また、短絡装置も設置していない以外は実施例1、2と同条件で作製した電池（従来例）について比較検討した。作製したこれらの電池の初期容量は、1400mAhである。実施例1、2、従来例の電池について、充電を1400mA、4.2V、2.5h、放電を1400mA、終止電圧2.5Vして容量確認した後、充電を1400mA、4.2V、3hと1400mA、4.4V、3h行い、UL規格に準じた投射（火中投下）試験を実施した。すべて10個の電池で試験を行い、その結果を表1に示す。合格した数を表中に示す。

【0015】

【表1】

電池	4.2Vまで充電した電池の合格数(個)	4.4Vまで充電した電池の合格数(個)
実施例1	10	10
実施例2	10	10
従来例	8	1

【0016】表1から判るように、本発明は、通常の充電電圧（4.2V）の投射試験は言うまでもなく過充電の電圧（4.4V）の投射試験においても、すべて合格しており、激しい爆発を抑制し安全性を高めている。また、60℃までの充放電特性やサイクル特性や、その他の電池の通常使用範囲条件の電池特性には、実施例1、2と従来例とでは同様の結果が得られた。一方、本発明の短絡させる機構は、実施例以外でも温度によって制御できる方法であれば特に限定しない。例えば、融点が70℃程度のセパレータを用いて、セパレータを熔融させることで正極と負極を短絡させても、同様の効果が得ら

れる。この場合は、正極と負極の接触が局部的に起こらないようにし、正極と負極が大部分の面で接触することが好ましい。その理由は短絡の際の電流が局部に集中すると、当該部分で過渡の温度上昇、それに伴う電解液の発火の心配があるためである。また、短絡をさせる温度を60℃以上にした理由は、電池の通常使用温度は-20℃～60℃であるため、60℃を越えただけ早く作動させる方が安全性に好ましいからである。

【0017】

【発明の効果】本発明は、電池の周囲温度が60℃を越えた場合に正極と負極を短絡させる機構を有することを

特徴とするため、電池特性には何ら影響せずに、電池が充電状態で高温においても激しい爆発を抑制するリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例の電池を説明する図である。

【図2】 本発明の実施例の機構を説明する図である。

【図3】 本発明の実施例の電池を説明する図である。

【符号の説明】

1. 形状記憶合金

2. 蓋

3. 電池缶

4. ガasket

5. パッキン

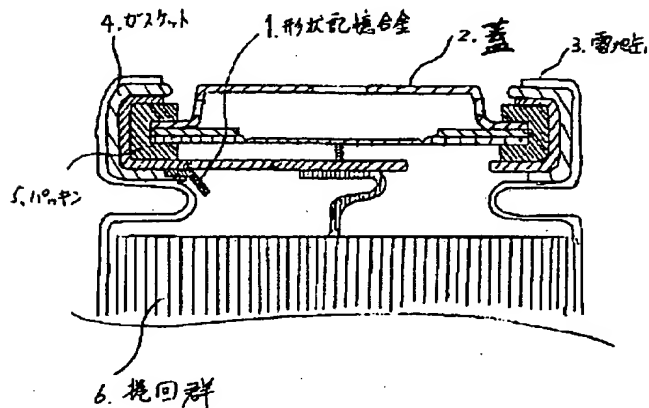
6. 捲回群

7. 短絡装置

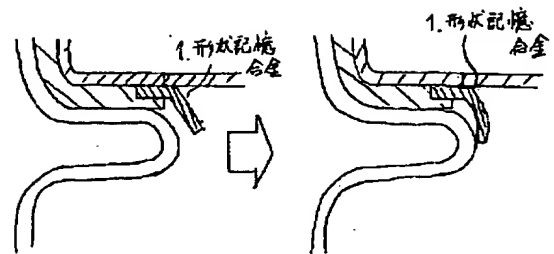
8. 形状記憶合金

9. 金属板

【図1】



【図2】



【図3】

